

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

Publication number: JP2000133453

Publication date: 2000-05-12

Inventor: KAWAMURA HISAYUKI; HOSOKAWA CHISHIO

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

Classification:

- International: C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/14; C09K11/06; H05B33/10; H05B33/22

- European:

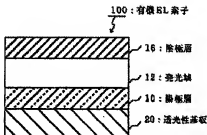
Application number: JP19960301212 19961022

Priority number(s): JP19960301212 19961022

Report a data error here

Abstract of JP2000133453

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element having a high luminance and a long life, and a manufacturing method for it. **SOLUTION:** In an organic electroluminescent element having at least a pair of electrodes and a luminous area 12 sandwiched between them, the luminous area 12 contains a mixture of hole transfer compound and electron transfer compound capable of forming an exciplex (excitation complex) and is made to directly emit light, while quantum efficiency in luminescence of the exciplex is set at a value of not less than 10%.



Family list

1 family member for: JP2000133453

Derived from 1 application

Back to JP20001334

**1 ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS
MANUFACTURE**

Inventor: KAWAMURA HISAYUKI; HOSOKAWA
CHISHIO

Applicant: IDEMITSU KOSAN CO

EC:

IPC: C09K11/06; H01L51/50; H05B33/10 (+13)

Publication info: JP2000133453 A - 2000-05-12

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(18) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-133453

(P2000-133453A)

(43) 公開日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーキット (参考)
H05B 33/14		H05B 33/14	A 3K007
C09K 11/06	616	C09K 11/06	616
	620		620
	650		650
	655		655

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-301212

(22) 出願日 平成10年10月22日 (1998. 10. 22)

(71) 出願人 000183846

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 川村 久幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 細川 地剛

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 100085759

弁理士 渡辺 喜平

Fターム (参考) 3K007 AB03 AB12 AB13 AB18 B800

CA01 CA02 CA05 CB01 DA00

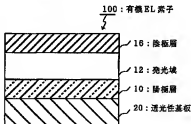
DB03 DB06 FA01 FA03

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 発光輝度が高く、しかも、寿命が長い有機EL素子およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一対の電極とそれらに挟持された発光域とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光域に、エキサイプレックスを形成可能な正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を含有して直接発光させるとともに、当該エキサイプレックスの発光における量子効率を10%以上の値とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一対の電極とそれらに挟持された発光域とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、

前記発光域に、エキサイプレックスを形成可能な正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を含有して直接発光させるとともに、

当該エキサイプレックスの発光における量子効率を 10 % 以上の値とすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送性化合物および前記電子輸送性化合物、あるいはいずれか一方が、C₂対称性を有する構造を含んでいることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送性化合物がフェニレンジアミン骨格を有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】 請求項 3 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記フェニレンジアミン骨格が、下記一般式 (1) で表される構造であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

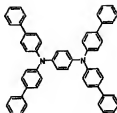
【化 1】



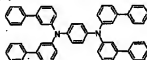
〔一般式 (1) 中、Ar¹ ~ Ar⁴ は、換元基数 6 ~ 24 の置換アリール基、または水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 24 のアリール基、スチリル基、アミノ基、置換アミノ基によって置換された炭素数 6 ~ 24 の置換アリール基である。〕

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送性化合物が、下記式 (2) ~ (7) で表される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

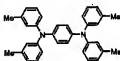
【化 2】



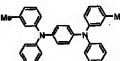
【化 3】



【化 4】



【化 5】

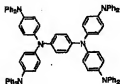


【化 6】



(6)

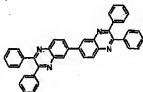
【化7】



(7)

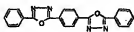
【請求項5】 請求項1～5のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記電子輸送性化合物が、下式(8)～(11)で表される少なくとも一つの化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化8】



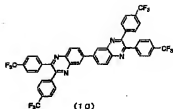
(8)

【化9】



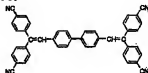
(9)

【化10】



(10)

【化11】



(11)

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子において、前記正孔輸送性化合物と前記電子輸送性化合物との混合比を、1：9～9：1（モル比）の範囲内の値とすることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 基板に対して配置した発光層から異なる種類の基盤材料を同時蒸着して、請求項1～7のいずれか一項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を製造する方法において、

前記基板に、当該基板を自転させるための回転軸線を設定し、当該回転軸線から離れた位置に前記蒸着源を配置するとともに、前記基板を自転させながら同時に蒸着して発光層を製造することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、エキサイプレックス（励起錯体）の発光を直接利用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、単に、「有機EL素子」と称する場合がある。）に関する。さらに詳しくは、民生用および工業用の表示機器（ディスプレイ）あるいはプリンターヘッドの光面等に好適に用いることができる高輝度で、寿命の長い有機EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、完全固体素子である点に著目し、軽量、薄型、かつ低電圧駆動可能なディスプレイ素子として、有機EL素子の研究が盛んに行われている。このような有機EL素子の一例が、特開平6-505631号公報に開示されており、発光輝度（発光効率）を高めるために、有機発光層中に蛍光色素を添加した有機EL

素子が提案されている。

【0003】また、特開平7-85972号公報には、同時に、発光強度（発光効率）を高めるために、電子注入性分子と、正孔（ホール）注入性分子との分子対を食む再結合領域を設け、この再結合領域において生成した励起子からのエネルギー移動を利用して発光させるための発光サイトを追加した有機EL素子が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平6-506631号公報に開示された有機EL素子において、有機発光層中に蛍光色素を均一に添加することは容易でなく、蛍光色素の濃度むらに起因して発光特性がばらつきやすいという問題が見られた。また、有機発光層中に、蛍光色素を添加するためには、有機発光層の構成材料とともに共溶着することが一般に行われるが、製造装置が複雑化、大型化し、有機EL素子を経済的に生産することが困難であった。

【0005】また、特開平7-85972号公報に開示された有機EL素子においても、励起子を直接発光させるものではなく、別途添加した発光サイトを核にして発光させている。したがって、再結合領域中に、発光サイトを均一に添加することは容易でなく、有機EL素子を経済的に生産する点でも不利であった。また、励起子から発光サイトにエネルギーが移動する際にエネルギー損失が生じ、発光効率が低いという問題が見られた。なお、特開平7-85972号公報に開示された有機EL素子において、発光サイトを追加しない場合には、エキサイプレックスから直接発光するのを、量子効率は必ずしも高くなく1〜2%程度であった。

【0006】そこで、本発明の発明者らは上記問題を鋭意検討したところ、発光域において、エキサイプレックス（励起結核）を容易に形成可能な正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を含有し、形成したエキサイプレックスを直接発光させるとともに、エキサイプレックスの発光における量子効率を10%以上の値とすることにより、有機EL素子の発光強度を向上させ、しかも、有機EL素子の長寿命化を図ることを見出した。すなわち、本発明は、発光強度が高い上に寿命が長く、しかも製造容易な有機EL素子を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の有機EL素子によれば、少なくとも一対の電極と、それらに挟持された発光域（有機発光層）とを有する有機EL素子において、発光域に、エキサイプレックスを形成可能な正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を含有して、エキサイプレックスを直接発光させるとともに、エキサイプレックスの発光における量子効率を10%以上の値とすることとを特徴とする。

【0008】このように正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを混合して使用することにより、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との接触面積が広くなり、エキサイプレックスの形成効率を高めることができる。また、量子効率を10%以上の値とすることにより、一定以上の発光強度を得ることができる。したがって、エキサイプレックスを直接発光させた場合に、発光強度が高く、寿命が長い有機EL素子を提供することができる。また、このように構成すると、蛍光色素や発光サイトを添加する必要がないため、有機EL素子を容易に製造することもできる。なお、エキサイプレックスとは、基底状態で電子的な相互作用を持たず、励起状態にて解離性である2種類の分子（正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物）が、それぞれ電荷を帯びて緩く結合した結核を意味する。また、エキサイプレックスの形成について、正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物におけるそれぞれ単独の発光スペクトルとは異なる長波長の発光スペクトルが、これらの混合物において測定されることにより検証することができる。

【0009】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物、あるいはいずれか一方が、C2対称性を有する構造を含んでいることが好ましい。このようにC2対称性を有する化合物を使用することにより、エキサイプレックスを形成する際のπ電子雲の重なりが大きくなり、形成されたエキサイプレックスがより安定することになる。したがって、より発光効率の高いエキサイプレックスを利用することができる。なお、C2対称性とは、量子力学における分子構造を表す指標の一つであり、対称軸を中心に180°回転させたときに、初めて図形的構造と等しくなる分子構造を意味する。

【0010】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送性化合物が、フェニレンジアミン骨格を有する化合物であることが好ましい。フェニレンジアミン骨格を有することにより、正孔輸送性化合物のイオン化ポテンシャルが低下し、電荷のドナー性を著しく高めることができる。

【0011】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送性化合物が有するフェニレンジアミン骨格が、下記一般式（1）で表されるフェニレンジアミン骨格であることが好ましい。

【0012】

【化12】



(1)

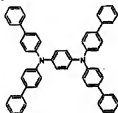
【0013】一般式（1）中、 $Ar^1 \sim Ar^2$ は、環

炭素数5～24の置換アリール基、または酸素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～24のアリール基、スチラル基、アミノ基、置換アミノ基によって置換された炭素数6～24の置換アリール基である。]

【0014】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送性化合物が、式(2)～(7)で表される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。これらの化合物は、フェニレンジアミン化合物であるとともにC2対称性を有しており、しかも π 電子雲の面積が大きい。そのため、エキサイプレックスの形成が容易である。

【0015】

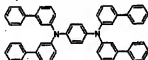
【化13】



(2)

【0016】

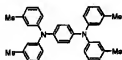
【化14】



(3)

【0017】

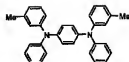
【化15】



(4)

【0018】

【化16】



(5)

【0019】

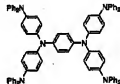
【化17】



(6)

【0020】

【化18】

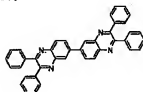


(7)

【0021】また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、電子輸送性化合物が、下記式(8)～(11)で表される少なくとも一つの化合物であることが好ましい。これらの化合物は、C2対称性を有しており、しかも π 電子雲の面積が大きい。そのため、エキサイプレックスの形成が容易である。

【0022】

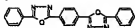
【化19】



(8)

[0023]

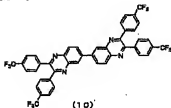
[化20]



(9)

[0024]

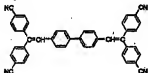
[化21]



(10)

[0025]

[化22]



(11)

[0026] また、本発明の有機EL素子を構成するにあたり、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合比を、1:9～9:1（モル比）の範囲内の値とすることが好ましい。このような範囲内の混合比であれば、エキサイプレックスの形成が容易となり、また、エキサイプレックスの発光における量子効率をより高めることができる。

[0027] また、本発明の別の態様は、上述した有機エレクトロルミナッセンス素子を、基板に対して配置した蒸着源から異なる種類の蒸着材料を同時蒸着することにより製造する方法であり、基板に、当該基板を回転させるための回転軸線を設定し、当該回転軸線から離れた位置に蒸着源を配置するとともに、基板を回転させながら同時蒸着して発光域を数個することと特徴とする。このように発光域を数個することにより、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とが均一な混合物となり、エキサイプレックスが形成しやすくなるとともに、形成したエキサイプレックスの発光における量子効率を10%以上

の値とすることができる。

[0028]

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照して、この発明の実施の形態について説明する。なお、参照する図面は、この発明が理解できる程度に各構成成分の大きさ、形状および配置関係を概略的に示してあるに過ぎない。したがって、この発明は図示例にのみ限定されるものではない。また、図面では、断面を表すハッチングを省略する場合がある。

[0029] <第1の実施形態> まず、図1を参照して、本発明の有機EL素子における第1の実施形態について説明する。図1は、有機EL素子100の断面図であり、陽極層10、発光域12および陰極層16を、それぞれ透光性基板20上に順次に積層した構造を有していることを表している。そして、発光域12は、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合層から構成してある。

[0030] 以下、第1の実施形態における特徴的な部分である発光域12の構成について中心に説明する。したがって、その他の構成部分、例えば、陽極層10および陰極層16等の構成や製造については簡単に説明するものとし、言及していない部分については、有機EL素子の分野において一般的に公知な構成や製造を採ることができる。

[0031] (1) 発光域

（正孔輸送性化合物）図1における発光域12には、エキサイプレックスの形成が可能な正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を使用する。このような混合物に使用される正孔輸送性化合物としては、量子効率を10%以上の値を有するエキサイプレックスを形成することが可能で、正孔を容易に輸送可能な化合物であれば特に好ましいものではないが、有機EL素子が高電圧駆動可能なように、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ V/cmの電界を印加したときに、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ 以上の正孔輸送性を有する化合物であることが好ましい。

[0032] また、正孔輸送性化合物は、フェニレンジアミン骨格を有する化合物、特に一般式(1)で表される化合物であることが好ましい。このようなフェニレンジアミン骨格を有する化合物を使用することにより、正孔輸送性化合物のイオン化ポテンシャルが低下し、電荷のドナー性を著しく高めることができる。なお、好ましい正孔輸送性化合物のイオン化ポテンシャルとしては、4.8～5.4 eVの範囲内の値である。

[0033] また、一般式(1)で表されるフェニレンジアミン骨格を有する化合物において、 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ は、換装数6～24の置換アリール基、または水素、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、炭素数6～24のアリール基、ステリル基、アミノ基、置換アミノ基によって置換された炭素数6～24の置換アリール基であるが、炭素数6～24の置換アリー

ル基において、好ましい置換基の具体例は、以下の通りである。

【0034】すなわち、好ましい炭素数1～6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。また、好ましい炭素数1～6のアルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基等が挙げられる。

【0035】また、好ましい炭素数6～24のアリール基としては、フェニル基、p-フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ターフェニル基、ピレニル基等が挙げられる。特に、これらのアリール基のうち、イオン化ポテンシャルが低いことから、フェニル基およびナフチル基が好ましい。

【0036】また、好ましいスチル基としては、1-フェニルビニル-1-イル基、2-フェニルビニル-1-イル基、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基、2-フェニル-2- (ナフチル-1-イル) ビニル-1-イル基、2, 2-ビス (ジフェニル-1-イル) ビニル-1-イル基等が挙げられる。特に、イオン化ポテンシャルが低いことから、2, 2-ジフェニルビニル-1-イル基が好ましい。

【0037】また、好ましい置換アミノ基における置換基の具体例としては、炭素数1～6のアルキル基または炭素数6～24のアリール基、または炭素数6～24の置換アリール基が挙げられる。また、中心のフェニレン基は、フェニレン基を含む炭素数が11～30の縮合環、ナフチレン基、1, 4位、または9, 10位に結合手を有するアントラニル基等が好ましい。なお、このようなフェニレンジアミン骨格を有する化合物の具体例としては、上述した一般式(2)～(7)で表される化合物が挙げられる。

【0038】また、正孔輸送性化合物が、C2対称性を有する構造を含んでいることが好ましい。このようにC2対称性を有する構造を含んだ正孔輸送性化合物を使用することにより、エキサイプレックスを形成する際の、電子輸送性化合物との間における π 電子雲との重なりが大きくなり (含合性が高い)、形成されたエキサイプレックスがより安定することになる。したがって、寿命がより長い有機EL素子を提供することができる。

【0039】ここで、図7(1)および(2)を参照しながら、C2対称性を有する構造の含合性について説明する。図7(1)は、C2対称性を有する構造を含む化合物 (記号A) 同士の組み合わせを模式的に表したものであり、図7(2)は、C2対称性を有する構造を含む化合物 (記号A) と、C2対称性を有しない構造を含む

化合物 (記号B) との組み合わせを模式的に表したものである。図7(1)および(2)中、横円部分 (記号C1～C5) が π 電子雲を示し、C2対称性を有する構造を含む化合物 (記号A) の場合には、それらが2方向に結合手 (記号D) で結ばれており、C2対称性を有しない構造を含む化合物 (記号B) の場合には、それらが3方向に結合手 (記号E) で結ばれている。図7(1)に示される組み合わせの場合には、 π 電子雲同士が大幅に重なり、しかも近接して重なることができる (d1の距離が短い)。それに対して、図7(2)に示される組み合わせの場合には、 π 電子雲同士の重なり面積が小さく、しかも π 電子雲同士が、距離的にかなり離れた状態である (d2およびd3の距離が長い)。よって、図7(1)および(2)から理解されるように、C2対称性を有する構造を含んだ正孔輸送性化合物 (記号A) 同士を使用することにより、電子輸送性化合物との含合性が向上し、エキサイプレックスが形成されやすくなるとともに、形成されたエキサイプレックスの安定性が向上することになる。

【0040】(電子輸送性化合物) また、図1における発光層12に使用される電子輸送性化合物としては、量子効率が10%以上の値を有するエキサイプレックスを形成することが可能で、電子を容易に輸送可能な化合物であれば特に制限されるものでないが、有機EL素子が高速応答可能なように、 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4$ V/cmの電界を印加したときに、 1×10^4 cm²/V・S以上の電子輸送能を有する化合物であることが好ましい。ここで、好ましい電子輸送性化合物の具体例としては、上述した式(8)～(11)で表される化合物が挙げられる。

【0041】また、前述したように、電子輸送性化合物についても、C2対称性を有する構造を含んでいることが好ましい。このようにC2対称性を有する構造を含んだ電子輸送性化合物を使用することにより、エキサイプレックスを形成する際の、正孔輸送性化合物との間における π 電子雲との重なりが大きくなり (含合性が高い)、形成されたエキサイプレックスがより安定し、寿命がより長い有機EL素子を提供することができる。

【0042】(発光層の形成方法) 次に、図1における発光層12を形成する方法について説明する。例えば、正孔輸送性化合物と、電子輸送性化合物とを予め混合した後に、真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法を適用することができる。例えば、真空蒸着法を用いた場合、蒸着温度50～450℃、真空度 $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-6}$ torr、蒸着速度0.01～50 nm/sec、基板温度-50～300℃の蒸着条件を採用することが好ましい。また、エキサイプレックスの形成がより容易となることから、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを適当な蒸着速度で同時蒸着

して、発光域を制御することも好ましい。この同時両者により発光域を制御する方法については、第4の実施形態で詳述する。

【0043】また、発光域は、気相状態の材料化合物から沈着されて形成された薄膜や、溶液状態または溶媒状態の材料化合物から固体化されて形成された膜である分子堆積膜であることが好ましい。通常、この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子膜）とは、縦横構造や湾曲構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。さらには、樹脂等の結着剤と有機発光材料とを溶剤に溶かして所定とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光域を形成することができる。

【0044】また、発光域を形成する際、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との配合比率（添着比率）は、効率的にエキサイプレックスが形成でき、10%以上の量子効率を得られれば特に制限されるものではないが、具体的に、1:9~9:1（モル比）の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、このような範囲内の配合比であれば、発光域のエキサイプレックスの形成が容易となり、また、エキサイプレックスの発光における量子効率をより高めることができるからである。

【0045】したがって、エキサイプレックスの形成がより容易となることから、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との配合比率を1:8~8:1（モル比）の範囲内の値とすることがより好ましく、1:5~5:1（モル比）の範囲内の値とすることがさらに好ましく、1:2~2:1（モル比）の範囲内の値とすることが最も好ましい。なお、エキサイプレックスの量子効率については、エキサイプレックス発光の発光効率を測定することにより、換算して算出することができる。

【0046】（発光域の厚）次に、図1における発光域12の厚さについて説明する。発光域の厚さについては特に制限はなく、状況に応じて適宜選択することができるが、例えば、5nm~6μmの範囲内の値であることが好ましい。発光域の厚さが5nm未満となると、発光強度が低下する傾向があり、一方、発光域の厚さが5μmを超えると、印加電圧の値が高くなる傾向がある。したがって、発光域の厚さを10nm~3μmの範囲内の値とすることがより好ましく、20nm~1μmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0047】（2）電極（陰極層）図1における陰極層10としては、仕事関数の大きい（例えば、4.0eV以上）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、インジウムジテラオキサイド（In₂ZnO₄）、インジウムチンオキサイド（In₂TiO₄）、インジウム銅、スズ、酸化銅、金、白金、パラジウム等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、陰極層の厚さも特に制

限されるものではないが、シート抵抗を数100Ω/□以下とできることから10~1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、50~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陰極層に関しては、発光域から放射された光を外側に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的に、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0048】（陰極層）一方、図1における陰極層16には、仕事関数の小さい（例えば、4.0eV未満）金属、合金、電気電導性化合物またはこれらの混合物を使用することが好ましい。具体的には、マグネシウム、アルミニウム、インジウム、セレンウム、バリウム、カリウム、リチウム、ナトリウム、銦等の1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。また、陰極層の厚さも特に制限されるものではないが、シート抵抗を数100Ω/□以下とできることから10~1000nmの範囲内の値とするのが好ましく、50~200nmの範囲内の値とするのがより好ましい。さらに、陰極層に関しては、発光域から放射された光を外側に有効に取り出すことが出来るように、実質的に透明、より具体的には、光透過率が10%以上の値であることが好ましい。

【0049】（3）透光性基板 次に、図1における透光性基板20について説明する。この透光性基板（単に基板と称する場合がある。）は、発光域等を含む有機EL素子を支えるものであり、400~700nmの可視領域における光の透過率が50%以上の値であり、表面が平滑な板状物であることが好ましい。光の透過率が50%未満の値となると、有機EL素子が発光した際に、外部に取り出す光量が著しく低下する傾向があり、一方、透光性基板の表面が平滑でない、断層等が生じやすくなり、発光強度が低下したり、ちらつきが生じたりする傾向がある。

【0050】また、好ましい透光性基板の構成材料としては、ガラス板や樹脂板が挙げられる。このうち、ガラス板の構成材料としては、ソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英が特に好ましい。また、樹脂板の構成材料としては、ポリカーボネート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエーテルサルファイド、ポリエーテルサルフォンが特に好ましい。

【0051】（5）その他 また、図1には示さないが、有機EL素子内への水分や酸素の侵入を防止するための封止層を設けて、有機EL素子の寿命を被覆することも好ましい。好ましい封止層の材料としては、テトラフルオロエチレンと、少なくとも1種のモノマーとを含むモノマー-混合物を共重合させて得られる共重合体；共重合主鎖中に置換構造を有するフッ素共重合体；ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリウレア、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレンまたはクロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンとの共重合体；吸収率1%以上の吸水性物質；吸水率0.1%以下の防湿性物質；In, Sn, Pb, Au, Cu, Ag, Al, Ti, Ni, Ni等の金属；MgO, SiO₂, SiO₃, GeO₂, NiO, CaO, BaO, Fe₂O₃, Y₂O₃, TiO₂等の金属酸化物；MgF₂, LiF, AlF₃, CaF₂等の金属フッ化物；パーフルオロアルカン、パーフルオロアミン、パーフルオロポリエーテル等の機状フッ素化合物；および当該機状フッ素化合物に水分や酸素を吸着する吸着剤を分散させた組成物等が挙げられる。

【0052】また、対止層の形成にあたっては、真空蒸着法、スパッタリング法、キャスト法、MBE（分子線エピタキシー）法、クラスターイオンビーム蒸着法、イオンプラズマ法、プラズマ重合法（高周波電極イオンプラズマ法）、反応性スパッタリング法、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法等を適宜採用することができる。

【0053】＜第2の実施形態＞次に、図2を参照して、本発明の有機EL素子における第2の実施形態について説明する。図2は、有機EL素子102の断面図であり、図1と異なり、発光層12、電子注入層14および陰極層16を、基板（図示せず）に順次に積層した構造を有していることを示している。すなわち、第2の実施形態においては、第1の実施形態と異なり、発光層12と陰極層16との間に、電子注入層14を設けている点に特徴がある。したがって、以下、特徴的な部分である電子注入層14について中心に説明するものとし、その他の構成部分、例えば、陰極層10および陰極層16等の構成や製造の説明については、適宜省略する。

【0054】（構成材料1）図2における電子注入層14の構成材料（構成材料1）としては、含窒素錯体や含窒素炭素化合物が好ましい。これらの含窒素錯体や含窒素炭素化合物は、電子親和力が2.7 eV以上と大きく、また、電荷移動度も 10^{-4} cm²/V・s以上と速いためである。

【0055】このうち、好ましい含窒素錯体の具体例として、8-キノリノール誘導体、例えば、トリス（8-キノリノール）A1錯体、トリス（5, 7-ジクロロ-8-キノリノール）A1錯体、トリス（5, 7-ジプロモ-8-キノリノール）A1錯体、トリス（2-メチル-8-キノリノール）A1錯体、トリス（5-メチル-8-キノリノール）A1錯体、トリス（8-キノリノール）Zn錯体、トリス（8-キノリノール）In錯体、トリス（8-キノリノール）Mg錯体、トリス（8-キノリノール）Cu錯体、トリス（8-キノリノール）C

a錯体、トリス（8-キノリノール）Sn錯体、トリス（8-キノリノール）Ga錯体およびトリス（8-キノリノール）Pb錯体等の1個単位または2個以上の組み合わせが挙げられる。

【0056】また、好ましい含窒素炭素化合物の具体例としては、オキサジノール誘導体、テラジノール誘導体、トリアゾール誘導体、キノキナリン誘導体、キノリン誘導体、アントロリン誘導体、フレオレニリメタン誘導体、複素環テトラカルボン酸無水物、芳香族ジメチリデン誘導体からなる群から選択される少なくとも一つの化合物を挙げることができる。

【0057】（構成材料2）また、図2における電子注入層14の構成材料（構成材料2）として、窒素原子を含まない芳香族炭素化合物、すなわち、炭素（C）および水素（H）からなる芳香族炭素化合物、または、炭素（C）、水素（H）および酸素（O）からなる芳香族炭素化合物も、長寿命で、熱的安定性に優れていることから好ましい。ただし、窒素原子を含まない芳香族炭素化合物は、電子親和力が比較的小さいため、還元性ドープトを添加することが好ましい。

【0058】ここで、好ましい窒素原子を含まない芳香族炭素化合物の具体例としては、アントラセン、フルオレン、ペリレン、ピレン、フェナントレン、クリセン、テトラセン、ルペン、ターフェニレン、クォーターフェニレン、セクソフェニレン、トリフェニレン、ピセン、コホレン、ジフェニルアントラセン、ペンツァントラセンおよびピナフタレンからなる群から選択される少なくとも一つの芳香族炭素より形成された基を含有するものが挙げられる。

【0059】また、好ましい還元性ドープトの具体例としては、アルカリ金属（Li/仕事関数：2.93 eV、Na/仕事関数：2.36 eV、K/仕事関数：2.3 eV、Rb/仕事関数：2.16 eV、Cs/仕事関数：1.95 eV）、アルカリ土類金属（Ca/仕事関数：2.9 eV、Mg/仕事関数：3.66 eV、Ba/仕事関数：2.52 eV、Sr/仕事関数：2.0-2.5 eV）、希土類金属（Yb/仕事関数：2.6 eV、Eu/仕事関数：2.5 eV、Gd/仕事関数：3.1 eV、Er/仕事関数：2.5 eV）、アルカリ金属の酸化物（Li₂O、LiO、NaO）、アルカリ金属のハロゲン化物（LiF、NaF、KF、LiCl、KCl、NaCl）、アルカリ土類金属の酸化物（CaO、BaO、SrO、BeO、MgO）、アルカリ土類金属のハロゲン化物（CaF₂、BaF₂、SrF₂、MgF₂、BeF₂）、希土類金属の酸化物または希土類金属のハロゲン化物からなる群から選択される少なくとも一つの物質が挙げられる。なお、S r以外の仕事関数の値は、化学便覧（基礎編11, p 493, 1984年、日本化学会）に記載されたものであり、S rの仕事関数の値は、フィジックス オブセミコンダ

ターデバイス (N. Y. ワイロー、1996年、p368) に記載されたものである。

【0060】また、これらの還元性ドーパントのうち、仕事関数が、2.9 eV以下の還元性ドーパント、より好ましくは、2.8 eV以下の還元性ドーパントを使用することである。具体的には、K、RbおよびCsからなる群から選択される少なくとも一つのアルカリ金属であり、さらに好ましくは、RbまたはCsであり、最も好ましいのは、Csである。これらのアルカリ金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が図られる。

【0061】また、還元性ドーパントの添加量に関して、電子注入域を構成する材料全体を100重量%としたときに、0.1〜50重量%の範囲内の値とすることが好ましい。還元性ドーパントの添加量が、0.1重量%未満となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。一方、還元性ドーパントの添加量が50重量%を超えると、逆に、発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、発光輝度や寿命のバランスがより良好となる観点から、還元性ドーパントの添加量を1〜20重量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0062】また、還元性ドーパントの添加量に関して、窒素原子を含まない芳香族炭化水素の添加量を考慮して定めることがより好ましい。具体的には、窒素原子を含まない芳香族炭化水素と還元性ドーパントとの添加比率を1:20〜20:1 (モル比) の範囲内の値とすることが好ましい。添加比率がこれらの範囲外となると、有機EL素子の発光輝度が低下したり、寿命が短くなる傾向がある。したがって、窒素原子を含まない芳香族炭化水素と還元性ドーパントとの添加比率を1:10〜10:1 (モル比) の範囲内の値とすることがより好ましく、1:5〜5:1の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0063】(電子親和力) 次に、電子注入域の電子親和力について説明する。具体的には、電子注入域の電子親和力を1.8〜3.6 eVの範囲内の値とすることが好ましい。電子親和力の値が1.8 eV未満となると、電子注入域が低下し、駆動電圧の上昇や発光効率の低下を招く傾向があり、一方で、電子親和力の値が3.6 eVを超えると、発光効率の低い結晶が発生しやすくなったり、ブロッキング現象が発生しやすくなる傾向がある。したがって、電子注入域の電子親和力を、1.8〜3.0 eVの範囲内の値とすることがより好ましく、2.0〜2.5 eVの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0064】また、電子注入域と発光域との電子親和力の差を0.5 eV以下の値とすることが好ましく、0.2 eV以下の値とすることがより好ましい。この電子親

和力の差が小さいほど、電子注入域から発光域への電子注入が容易となり、高効率な有機EL素子とすることができ。

【0065】(ガラス転移点) 次に、電子注入域のガラス転移点について説明する。具体的に、電子注入域のガラス転移点 (ガラス転移温度) を、100℃以上の値とするのが好ましく、より好ましくは、105〜200℃の範囲内の値とすることである。このように電子注入域のガラス転移点を制限することにより、有機EL素子102の耐熱温度を容易に86℃以上とすることができ。したがって、発光時に、電流注入層から発光域へ電流が注入されてジュール熱が発生したとしても、電子注入域が短時間で破壊される傾向が少なくなり、有機EL素子の長寿命化を図ることができる。なお、電子注入域のガラス転移点は、電子注入域を構成する成分について、示差熱走査熱量計 (DSC) を用い、窒素気流中、昇温速度10℃/分の条件で加熱した場合に得られる比熱変化曲線から、比熱の変化点として求めることができる。この点、他の実施形態や実施例においても同様である。

【0066】(エネルギーギャップ) 次に、電子注入域のエネルギーギャップについて説明する。具体的に、電子注入域のエネルギーギャップ (バンドギャップエネルギー) を2.7 eV以上の値とすることが好ましく、3.0 eV以上の値とすることがより好ましい。このように、エネルギーギャップの値を所定値以上、例えば2.7 eV以上と大きくしておけば、正孔が発光域を超えて電子注入域に移動することが少なくなる。したがって、正孔と電子との再結合の確率が向上し、有機EL素子の発光輝度が高まるとともに、電子注入域自体が発光することを回避することができる。

【0067】(電子注入域の構造) 次に、図2における電子注入域14の構造について説明する。電子注入域の構造は特に制限されるものではなく、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良い。また、電子注入域の厚さについて特に制限されるものではないが、例えば、0.1 nm〜1 μmの範囲内の値とするのが好ましく、1〜50 nmの範囲内の値とするのがより好ましい。

【0068】(電子注入域の形成方法) 次に、図2における電子注入域14を形成する方法について説明する。電子注入域の形成方法については、均一な厚さを有する薄膜層として形成出来れば特に制限されるものではないが、例えば、蒸着法、スピコート法、キャスト法、11法等の公知の方法を適用することができる。なお、窒素原子を含まない芳香族炭化水素を使用した場合には、還元性ドーパントを同時蒸着することが好ましいが、この蒸着法については、第4の実施形態において詳述する。

【0069】また、電子注入域と、発光域の形成方法を

一致させることが好ましい。例えば、発光域を蒸着法で形成する場合、電子注入域も蒸着法で形成するのが好ましい。このように同一方法で製造すると、電子注入域と発光域とを連続的に製造できるため、設備の簡略化や生産時間の短縮を図る上で有利である。また、電子注入域と発光域とが酸化される機会が少なくなるため、有機EL素子における発光輝度を向上させることも可能となる。

【0070】＜第3の実施形態＞次に、図3を参照して、この発明の第3の実施形態について説明する。図3は、第3の実施形態の有機EL素子104の断面図であり、陰極層10、正孔注入輸送層18、発光域12、電子注入域14および陰極層16を順次に積層した構造を有している。そして、この有機EL素子104は、陰極層10と発光域12との間に、正孔注入輸送層18を挿入してある点を除いては、第1および第2の実施形態の有機EL素子102と同一の構造を有している。したがって、以下の説明は、第3の実施形態における特徴的な部分である正孔注入輸送層18についてのものであり、その他の構成部分、例えば電子注入域14等については、第1または第2の実施形態と同様の構成とすることができ。

【0071】第3の実施形態における正孔注入輸送層18は、正孔注入層と実質的に同じように正孔をスムーズに注入する機能を有しているほか、注入された正孔を効率的に輸送する機能も有している。したがって、正孔注入輸送層18を設けることにより、正孔の注入および発光域への移動が容易となり、有機EL素子の高速応答が可能となる。

【0072】ここで、正孔注入輸送層18は、有機材料または無機材料で形成されている。好ましい有機材料としては、例えば、トリアゾール化合物、オキサジアゾール化合物、イミダゾール化合物、ポリアリアルカン化合物、ピラゾリン誘導体、ピラゾロン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、アリアルアミン誘導体、アミノベンゼン誘導体、オキサゾール誘導体、スチラルアントラセン誘導体、フルオレン誘導体、ヒドロゾン誘導体、スチルベン誘導体、シラザン誘導体、ポリシラン誘導体、アミン系誘導体等をあげることができる。特に、正孔注入輸送層18を構成する有機材料としては、NPD、MTDATA、ポルフェリン誘導体、芳香族第三級アミン化合物、スチルアルミン化合物が好ましい。

【0073】また、正孔注入輸送層18を構成する好ましい無機材料としては、例えば、アモルファスシリコン（ $a\text{-Si}$ ）、 $a\text{-SiC}$ 、マイクロクスタルシリコン（ $\mu\text{-C-Si}$ ）、 $\mu\text{-C-SiC}$ 、II-VI族化合物、II-IV族化合物、非晶質炭素、結晶質炭素およびダイヤモンドをあげることができる。

【0074】なお、正孔注入輸送層18は、一層構造に限らず、例えば、二層構造または三層構造であっても良

い。また、正孔注入輸送層18の厚さについて特に制限されるものではないが、例えば5nm～5μmの範囲内の値とするのが好ましい。

【0075】＜第4の実施形態＞次に、図4～6を参照して、本発明の第4の実施形態について説明する。第4の実施形態は、有機EL素子の製造方法に関し、発光域12における正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物との混合物を均一に製膜する方法を提供するものである。なお、以下に示す製造方法は、省スペース化の点からも優れたものである。

【0076】すなわち、図4および図5に示すような真空蒸着装置201を一例として用い、基板203に対向して配置した複数の蒸着源212A～212Fから、異なる蒸着材料（正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物）を同時に蒸着させて発光域12の製膜を行う有機EL素子用薄膜の蒸着方法であって、基板203に、当該基板203を回転させるための回転軸213Aを設定し、蒸着源212A～212Fをそれぞれ基板203の回転軸213Aから離れた位置に配設し、基板203を自転させながら蒸着を行うことを特徴とする。

【0077】ここで、図4および図5に示す真空蒸着装置201は、真空槽210と、この真空槽210内の上部に設置された、基板203を固定するための基板ホルダ211と、この基板ホルダ211の下方に対向配置された、蒸着材料を供給するための複数の（8個）の蒸着源212A～212Fとを含んで構成されている。この真空槽210は、排気手段（図示せず。）により、内部を所定の減圧状態に維持できるようにしている。なお、蒸着源の数は、図面に6つ示されているが、これに限定されるものではなく、5つ以下であってもよく、あるいは7つ以上であってもよい。

【0078】また、基板ホルダ211は、基板203の周縁部を支持する保持部212を備え、真空槽210内で、基板203を水平に保持するように構成されている。この基板ホルダ211の上面の中央部分には、基板203を回転（自転）させるための回転軸部213が垂直方向に立設されている。この回転軸部213には、回転駆動手段であるモータ214が接続され、モータ214の回転動作により、基板ホルダ211に保持された基板203が、当該基板ホルダ211とともに回転軸部213を回転中心として自転するようになっている。すなわち、基板203の中心には、回転軸部213による回転軸213Aが垂直方向に設定されている。

【0079】次に、このように構成された真空蒸着装置201を用いて、発光域12を基板203上に製膜する方法について、具体的に説明する。まず、図5に示すような平面正方形の基板203を用意し、この基板203を基板ホルダ211の保持部212に係止して水平な状態とする。この点、図5に示す基板203が水平状態に保持されているのは、このことを示している。

【0080】ここで、発光域12を製膜するにあたり、仮想円221上で、隣接する二つの蒸着源212Bおよび212Cに、正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物をそれぞれ充填した後、排気手段により、真空槽210内を所定の真空度、例えば 1.0×10^{-4} torrにまで減圧する。

【0081】次いで、図4に示す蒸着源212Bおよび212Cをそれぞれ加熱して、正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物を同時に蒸発させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って所定速度、例えば $1 \sim 100$ rpmで回転させる。このようにして、基板203を自転させながら正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物を蒸発させて発光域12を製膜する。このとき、図5に示すように、蒸着源212Bおよび212Cは、基板203の回転軸線213Aから、水平方向に所定距離Mだけずれた位置に設けられているので、基板203の回転により、正孔輸送性化合物および電子輸送性化合物の基板203への入射角度を規則的に変化させることができる。したがって、蒸着材料を基板203に対して一様に付着させることができ、電子注入域14の範囲内で、蒸着材料の組成比を均一とした、例えば、濃度ムラが $\pm 10\%$ （モル換算）である発光域12を確実に製膜することができる。また、このように蒸着を実施することにより、基板203を公転させなくてもよいので、そのスペースや設備が不要になり、最小限のスペースで経済的に製膜を行うことができる。

【0082】また、第4の実施形態の製造方法を実施するにあたり、基板203の形状は特に限定されないが、例えば、図6に示すように、基板203が矩形平板状である場合、この基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の内周上に沿って複数の蒸着源212A～212Fを配設し、仮想円221の半径をM、基板203の一边の長さをLとしたときに、 $M > (1/2) \times L$ を満足することが望ましい。なお、基板203の辺の長さがそれぞれ同一でなく、異なる場合には、最も長い辺の長さをとする。このように構成することにより、複数の蒸着源212A～212Fから、基板203に対する蒸着材料の入射角度を互いに同一にできるので、蒸着材料の組成比をより容易に制御することができ

る。また、このように構成することにより、蒸着材料が、基板203に対して一定の入射角度を以て蒸発されるため、垂直に入射することがなくなり、膜面内における組成比の均一性を一層向上させることができる。

【0083】また、第4の実施形態の製造方法を実施するにあたり、図4に示すように、複数の蒸着源212A～212Fを、基板203の回転軸線213Aを中心とする仮想円221の内周上に配設し、複数の蒸着源212A～212Fの配設数（個数）をnとしたときに、各蒸着源212A～212Fを、仮想円221の中心から $360^\circ / n$ の角度で配設することが好ましい。例えば、蒸着源212を6個配設した場合には、仮想円221の中心から 60° の角度で配設することが好適である。このように配置すると、基板203の各部分に対して複数の蒸着材料を順次重ねるように製膜できるので、膜の厚さ方向において、組成比が規則的に異なる薄膜層を容易に製膜することができる。

【0084】次に、第4の実施形態の製造方法により製膜した薄膜層の均一性についてより詳細に説明する。一例として、電子輸送性化合物としてAlqを用い、還元性ドーパントとしてCsを用い、図6に示す基板203を5 rpmで回転させながら、厚さ約1000オングストローム（設定値）の薄膜層を以下の条件で同時蒸着した。

Alqの蒸着速度： $0.1 \sim 0.3$ nm/s
Csの蒸着速度： $0.1 \sim 0.3$ nm/s
Alq/Csの膜厚：1000オングストローム（設定値）

【0085】次いで、図6に示すガラス基板203上の測定点（4A～4M）において得られた薄膜層の膜厚を、放射状膜厚計を用いて測定するとともに、Cs/Alqの組成比（原子比）をX線光電子分光法（XPS）を用いて測定した。なお、図6に示すガラス基板203上の測定点（4A～4M）は、基板203の表面を、予め16等分して、一边の長さPが50 mmの正方形の区画を設定し、これらの区画における任意の角部（13箇所）としたものである。得られた結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/AI
4A	1053	1.0
4B	1035	1.0
4C	1047	1.0
4D	1088	1.1
4E	1091	1.0
4F	1093	1.1
4G	1082	1.1
4H	1075	1.0
4I	1082	1.1
4J	1065	1.1
4K	1010	1.0
4L	1008	1.0
4M	1025	1.0

【0087】一方、203を回転させない場合は、第4の實施形態の製造方法と同様に、厚さ約1000オングストローム（数定値）の薄膜層を形成した。なお、蒸着条件については、上述したとおりである。次いで、得られた薄膜層の測定点（4A～4M）において得られた薄

膜層の膜厚およびCs/AIの組成比（原子比）を測定し、結果を表2に示す。

【0088】

【表2】

測定点	膜厚 (Å)	Cs/AI
4A	895	0.8
4B	941	1.1
4C	884	1.1
4D	911	0.7
4E	922	1.1
4F	1022	0.8
4G	819	1.2
4H	1015	1.3
4I	1067	0.7
4J	908	1.2
4K	895	0.5
4L	920	1.0
4M	950	1.1

【0089】これらの結果から明らかなように、第4の

実施形態の製造方法を用いた場合、基板203上の測定

点 (4A~4M) にて、膜厚が1008~1093オングストロームの範囲内という極めて均一な厚さで、かつ、 C_{50}/Al の組成比 (原子比) が1.0~1.1の範囲内という極めて均一な組成比である薄膜層が得られたことが確認された。一方、第4の実施形態と異なる製造方法を用いた場合、基板203上の測定点 (4A~4M) にて、膜厚が884~1067オングストロームの範囲内の値であり、 C_{50}/Al の組成比が0.8~1.3の範囲内の値であることが確認された。

【0090】以上の実施形態においては、この発明を特定の条件で構成した例について説明したが、この実施形態は、種々の変更を行うことができる。例えば、上述した実施形態においては、発光域と電子注入域とを個別に設けたが、発光域と電子注入域とを併せて一つの層としても良い。また、陰極層と陽極層との間に、任意の導電層を挿入しても良い。具体的に、以下のような有機EL素子の構成例が挙げられる。

- 【0091】(1) 陽極/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/陰極 (第1の実施形態)、
 (2) 陽極/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/電子注入層/陰極 (第2の実施形態)、
 (3) 陽極/正孔注入層/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層//陰極 (第3の実施形態)、
 (4) 陽極/正孔注入層/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層//電子注入層/陰極、
 (5) 陽極/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/付着改善層/陰極、
 (6) 陽極/有機半導体層/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/陰極、
 (7) 陽極/無機半導体層/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/陰極、
 (8) 陽極/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/無機半導体層/陰極、
 (9) 陽極/無機半導体層/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/無機半導体層/陰極。

【0092】

【実施例】【実施例1】次に、図1および図4、5を参照しながら、この発明の実施例1について説明する。実施例1の有機EL素子の構造は、図1に示す第1の実施形態と同様であり、陽極/正孔輸送性化合物層と電子輸送性化合物層との混合層/陰極から構成してある。

【0093】(1) 有機EL素子の製造手順

実施例1の有機EL素子100の製造するにあたっては、まず、厚さ1.1mm、縦25mm、横75mmの透明なガラス基板20上に、陰極層10として、厚さ750オングストロームのITO (インジウム・スズ酸化物) からなる透明電極膜を形成した。以下、このガラス基板20と陰極層10とを併せて基板30 (図5では、203) とする。続いて、この基板30をイソプロピルアルコールで超音波洗浄し、さらに、 N_2 (窒素ガス)

雰囲気中で乾燥させた後、UV (紫外線) およびオゾンを用いて10分間洗浄した。

【0094】次に、基板30を、図5に示すように、真空蒸着装置210における真空中210の高圧セル211に搬送するとともに、発光域12を構成する正孔輸送性化合物 (HT-01) を蒸着源212Cに、電子輸送性化合物 (ET-01) を蒸着源212Dにそれぞれ充填した。なお、HT-01は、上記式(2)で表されるフェニレンジアミン化合物であり、同様に、ET-01は、上記式(8)で表される化合物であり、それぞれC2対称性を有する構造を含んでいる。

【0095】(2) 有機EL素子の製造
 次に、真空槽210内を、 5×10^{-6} torr以下の真空中になるまで減圧した後、基板30の陰極層10上に、発光域12を下記蒸着条件により積層した。
 HT-01の蒸着速度: 0.1~0.5 nm/s
 ET-01の蒸着速度: 0.1~0.5 nm/s
 発光域の厚さ: 100 nm

【0096】なお、HT-01とET-01とを同時蒸着するにあたり、実施形態4に示す方法にしたがった。すなわち、蒸着源212Cおよび212Dは、基板30 (203) の回転軸線213Aから、水平方向に30mmずれた位置にそれぞれ設けられており、その状態で加熱して同時に蒸発させるとともに、モータ214を回転駆動させて、基板203を回転軸線213Aに沿って5rpmで自転させながら発光域12を製膜した。

【0097】最後に、蒸着源212Eから、以下の条件でAlおよびLiを蒸発させて、発光域12上に陰極層16を蒸着した。なお、このとき、発光域12の形成から陰極層16を形成するまでの間は、一度も真空中を成りとなく有機EL素子100を作製した。

Alの蒸着速度: 1 nm/s
 Liの蒸着速度: 0.01 nm/s
 Al/Liの膜厚: 200 nm

【0098】(3) 有機EL素子の評価
 得られた有機EL素子100における陰極層16をマイナス (-) 電極、陽極層10をプラス (+) 電極として、両電極間に7Vの直流電圧を印加した。このときの電流密度は、 $1.2 A/cm^2$ であり、輝度は $85 cd/cm^2$ であり、発光色は青白色であり、半減寿命は3400時間であった。また、エキサイプレックスの発光における量子効率を発光の光子収率から算出したところ、3.8%であった。なお、半減寿命とは、輝度が最大輝度の半値になるまでに要する時間をいう。例えば、実施例1では、輝度が半減寿命測定における初期輝度 $400 cd/cm^2$ から、その半値の $200 cd/cm^2$ になるまでに要する時間をいう。

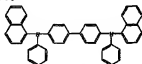
【0099】【実施例2】次に、実施例2について説明する。実施例2の有機EL素子の構造は、実施例1の構造と同様であり、電子輸送性化合物として実施例1と同

様の ET-01 を用いた。ただし、実施例 2 では、実施例 1 における正孔輸送性化合物 HT-01 の代わりに、式 (3) に示すフェニレンジアミン化合物を用いた。

【0100】そして、有機 EL 素子に、実施例 1 と同様 7 V の直流電圧を印加した。このときの電流密度は、 1.6 mA/cm^2 であり、輝度は 96 cd/cm^2 であり、初期輝度 400 cd/cm^2 からの半減寿命は 3200 時間であった。また、エキサイプレックスの発光における量子効率を発光の蛍光収率から換算したところ、41% と高かった。

【0101】【比較例 1】次に、比較例 1 について説明する。比較例 1 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の構造と同様であり、電子輸送性化合物として実施例 1 と同様の ET-01 を用いた。ただし、比較例 1 では、実施例 1 における正孔輸送性化合物 HT-01 の代わりに、下記式 (12) に示す 4, 4'-ビス (N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ) ビフェニル (NPD) を用いた。

【0102】
 【化 23】

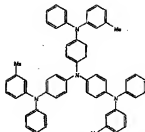


(12)

【0103】そして、有機 EL 素子に、実施例 1 と同様 7 V の直流電圧を印加した。正孔輸送性化合物として使用した NPD のイオン化ポテンシャルが高く、ドナー性が低いと思われるが、このときの電流密度は、 2.1 mA/cm^2 であり、輝度は 47 cd/cm^2 であり、初期輝度 400 cd/cm^2 からの半減寿命は 1400 時間であった。また、エキサイプレックスの発光における量子効率を発光の蛍光収率から換算したところ、8% と低かった。

【0104】【比較例 2】次に、比較例 2 について説明する。比較例 2 の有機 EL 素子の構造は、実施例 1 の構造と同様であり、電子輸送性化合物として実施例 2 と同様の ET-01 を用いた。ただし、比較例 2 では、実施例 1 における正孔輸送性化合物 HT-01 の代わりに、下記式 (13) に示す 4, 4'-トリス (N-m-トリル-N-フェニルアミノ) トリフェニルアミン (MTDATA) を用いた。

【0105】
 【化 24】



(13)

【0106】そして、有機 EL 素子に、実施例 1 と同様 7 V の直流電圧を印加した。正孔輸送性化合物が C2 対称性を有していないためと思われるが、このときの電流密度は、 2.0 mA/cm^2 であり、輝度は 45 cd/cm^2 であり、初期輝度 400 cd/cm^2 からの半減寿命は 1400 時間であった。また、エキサイプレックスの発光における量子効率を発光の蛍光収率から換算したところ、7% と低かった。

【0107】

【発明の効果】本発明の有機 EL 素子によれば、正孔輸送性化合物と電子輸送性化合物とを混合して、エキサイプレックスを形成しやすくした上で、エキサイプレックス自体を発光させるため、発光輝度 (発光効率) が高く、しかも、寿命が長い有機 EL 素子を提供することができるようになった。また、蛍光色素等を使用していないため、蛍光色素の濃度むらに起因して発光特性がばらつくという問題がなく、しかも、有機 EL 素子の製造が容易になった。

【0108】また、本発明の有機 EL 素子の製造方法によれば、エキサイプレックスを形成しやすく、量子効率の高い有機 EL 素子を効率的に得ることができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】第 1 の実施形態における有機 EL 素子の断面図である。

【図 2】第 2 の実施形態における有機 EL 素子の断面図である。

【図 3】第 3 の実施形態における有機 EL 素子の断面図である。

【図 4】第 4 の実施形態における真空蒸着装置の斜視図である。

【図 5】第 4 の実施形態における真空蒸着装置の断面図である。

【図 6】基板における測定点の説明に供する図である。

【図 7】C2 対称性分子を模式的に表わした図である。

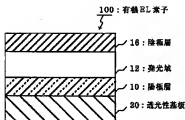
【符号の説明】

10 蒸着層

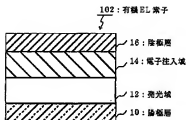
- 12 発光域
- 14 電子注入域
- 16 陰極層
- 18 正孔注入輸送層
- 20 透光性基板（ガラス基板）
- 30 基板
- 100、102、104 有機EL素子
- 201 真空密封装置
- 203 基板

- 210 真空槽
- 211 基板ホルダ
- 212 保持部
- 212A～212F 蒸着源
- 213 回転軸部
- 213A 回転軸線
- 214 モータ
- 221 假想円

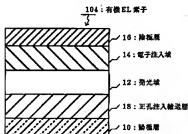
【図1】



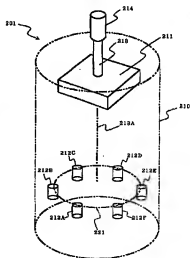
【図2】



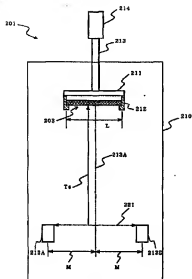
【図3】



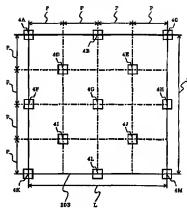
【図4】



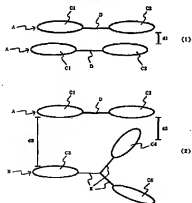
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

(参考)

H O S B 33/10

33/22

識別記号

FI

$$\frac{1}{2} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$$

H O 5 B 33/10

33/22

6

D